

"Procédé de préparation de phosphates de bases fortes"

La présente invention est relative à la préparation de phosphates de bases fortes.

5 On connaît d'une manière générale la préparation de phosphates de bases fortes par réaction d'acide phosphorique purifié avec celles-ci.

Par bases fortes, on entend dans la présente invention, une base capable d'augmenter le pH dans un milieu de
10 dihydrogénophosphate de calcium (MCP) en solution aqueuse, par exemple de l'oxyde, de l'hydroxyde ou des sels solubles dans l'eau de sodium, de potassium ou d'ammonium.

On connaît aussi un procédé de préparation de phosphates de bases fortes, comprenant

- 15 – une formation d'une pulpe constituée d'une phase aqueuse contenant du phosphate de calcium soluble dans l'eau sous forme d'ions calcium et d'ions phosphate, et d'une phase solide contenant des impuretés,
- une séparation entre ladite phase liquide et ladite phase solide,
- 20 – dans la phase liquide issue de ladite séparation, un déplacement des ions calcium par des ions d'une base forte, avec formation d'une solution aqueuse de phosphate(s) de ladite base forte et précipitation d'un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et
- un isolement du phosphate de calcium précipité à partir de la solution
- 25 aqueuse de phosphate(s) de base forte

(voir DE-A-1667575). Ce procédé nécessite une attaque de minerai par de l'acide phosphorique concentré en excès dans des conditions de

- 2 -

cristallisation du dihydrogénophosphate de calcium (MCP) et de dissolution des impuretés dans la phase liquide, puis une redissolution des cristaux de MCP, ce qui en fait un procédé complexe et coûteux.

Par ailleurs, on connaît des procédés de production d'acide phosphorique pur par attaque du minerai à l'acide phosphorique (voir par exemple FR-A-2343696, US-A-3.323.864, FR-A-1082404, et EP-A-0087323). Ces procédés font intervenir, après cette attaque et une éventuelle séparation solide/liquide, une précipitation d'un sel de calcium par l'intermédiaire d'un acide, de façon à obtenir de l'acide phosphorique de bonne qualité. Dans certains de ces procédés, le sel de calcium précipité contient encore les impuretés d'origine du minerai, dans d'autres on fait usage d'acide chlorhydrique, fluorhydrique ou fluosilicique, qui sont des acides coûteux, dont la manipulation est dangereuse.

On connaît encore un procédé de production d'acide phosphorique par attaque de minerai à l'acide phosphorique (v. WO-A-02/12120). Dans ce procédé la solution de phosphate de calcium issue de la séparation solide/liquide de la pulpe résultant de l'attaque phosphorique est soumise à un traitement à l'acide chlorhydrique de manière à isoler, d'une part, une solution aqueuse de chlorure de calcium et, d'autre part, de l'acide phosphorique pur.

La présente invention a pour but de fabriquer des phosphates de bases fortes de qualité supérieure d'une manière simple, efficace et peu coûteuse.

Pour résoudre ces problèmes, on a prévu suivant l'invention un procédé tel qu'indiqué ci-dessus, dans lequel l'étape de formation de ladite pulpe comprend

- un mélange de minerai de phosphate et d'acide phosphorique d'attaque, de façon à obtenir une composition pâteuse de triple superphosphate (TSP), et
- une addition d'eau à la composition de TSP obtenue.

- 3 -

On part donc dans ce procédé de produits phosphatés à peu de valeur ajoutée. Parmi les produits phosphatés à faible valeur ajoutée on peut citer en effet le minerai de phosphate et les produits résultant d'une simple attaque de ce minerai par un acide phosphorique par exemple brut, comme la composition pâteuse précitée ou le produit de séchage de celle-ci qui est utilisé en particulier comme engrais. Tous ces produits contiennent généralement encore les impuretés présentes non seulement dans le minerai, mais aussi dans l'acide d'attaque brut, ce qui explique leur usage limité à celui d'engrais. Etant donné le traitement simple auquel les matières premières ont été soumises pour les obtenir, ces produits sont aussi d'un coût relativement faible.

Pour obtenir la pulpe susdite, on peut donc procéder à une attaque usuelle du minerai de phosphate par de l'acide phosphorique. On connaît par exemple un tel procédé d'attaque phosphorique pour produire des engrais à base de phosphate. On laisse le produit de l'attaque mûrir, et puis simplement sécher. Après granulation éventuelle il est utilisé sous forme d'un phosphate de calcium non épuré, c'est-à-dire non débarrassé des impuretés du minerai et de l'acide phosphorique brut utilisé pour l'attaque. Cet engrais, qui est principalement constitué de triple super-phosphate de calcium (TSP), s'appelle aussi engrais simple.

Un tel procédé de fabrication de TSP est par exemple décrit dans Wesenberg, Manufacturing Concentrated Superphosphate, in Manual of Fertilizer Processing, Marcel Drekker Inc., p. 488-514, 1987.

La pulpe suivant l'invention est alors obtenue par dissolution dans l'eau de la composition pâteuse précitée directement après la formation de celle-ci. On peut aussi utiliser du TSP séché, éventuellement granulé, et le dissoudre dans de l'eau pour obtenir une pulpe adéquate.

Dans l'étape de formation du procédé suivant l'invention, la pulpe présente avantageusement un pH de 1,2 à 3,2, de préférence de 2 à 3, en particulier de 2,5, et le rapport molaire Ca/P est maintenu

- 4 -

avantageusement à une valeur de l'ordre de 0,4 à 0,6, de préférence de 0,45. A ce pH élevé, et de préférence à température et pression ambiantes, les impuretés formées en particulier de Fe, Si, U, Cd, As, F, etc. ne sont que peu dissoutes, tandis que l'ion Ca^{++} , dont la teneur est relativement importante dans la pulpe (jusqu'à 16 % en poids), se présente en solution. Le phosphate de calcium formé se trouve en effet sous une forme soluble dans l'eau, en particulier de dihydrogénophosphate de calcium (MCP).

L'étape de séparation solide/liquide peut s'effectuer par tout moyen approprié connu, par exemple par filtration, décantation ou encore comme décrit dans la WO-A-02/12120. Le déplacement précité peut ainsi être effectué dans une phase liquide très propre, dépourvue de manière maximale d'impuretés.

Pendant l'étape de déplacement par une base forte, on observe évidemment une montée rapide du pH. Il résulte de cette introduction d'une base forte dans la solution de dihydrogénophosphate de calcium (MCP), d'une part, un déplacement des ions Ca^{++} par des ions de la base forte utilisée et formation ainsi du phosphate de la base forte qui est très pur et soluble dans l'eau, et, d'autre part, une précipitation simultanée de monohydrogénophosphate de calcium (DCP) pur.

La quantité de base forte ajoutée pour le déplacement est déterminée par le produit que l'on souhaite obtenir. Par exemple on peut avantageusement prévoir d'ajouter dans la phase liquide issue de ladite séparation Na_2CO_3 et/ou NaOH de façon à obtenir un rapport molaire Na/P qui soit approximativement de l'ordre de 1 à 3, de préférence de 1,67 pour l'obtention de STPP. On obtient ainsi, dans ce cas, dans la solution aqueuse isolée, après la précipitation du DCP, un rapport molaire entre monohydrogénophosphate et dihydrogénophosphate de sodium de l'ordre de 2/1.

- 5 -

L'isolement des deux phases formées se fait d'une manière quelconque, connue en soi, par exemple par décantation, filtration, ou un processus analogue.

Les solutions aqueuses de bases fortes peuvent alors être

5 traitées de manière connue pour former des poudres, comprimés, ou solutions concentrées de monophosphates, diphosphates ou polyphosphates de sodium, de potassium ou encore d'ammonium, et en particulier du tripolyphosphate de sodium (STPP). Ces phosphates sont de qualité technique et peuvent être utilisés entre autres dans le domaine

10 des détergents, du traitement des surfaces métalliques et de la formulation d'engrais liquide, par exemple.

Le DCP pur obtenu est un produit que l'on peut valoriser par exemple dans l'alimentation animale.

D'autres modes de réalisation avantageux du procédé

15 suivant l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

L'invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

Exemple 1

On peut prévoir un mode de réalisation de l'invention dans

20 une installation telle qu'illustrée sur la figure unique annexée.

Un minerai de phosphate (100 g) est alimenté en 1 dans un réacteur 2 dans lequel, on introduit en 4 un liquide d'attaque contenant des ions phosphates, tel que du H_3PO_4 brut (190 g) (appelé aussi WPPA).

25 Le minerai de phosphate est de préférence broyé et il présente avantageusement une teneur en P_2O_5 de l'ordre de 28-30 % en poids, tandis que l'acide phosphorique brut présente une teneur en P_2O_5 de l'ordre de 30-40 % en poids.

Les conditions de digestion sont établies de manière à

30 éviter toute précipitation de phosphate de calcium.

- 6 -

La digestion s'effectue avantageusement à la température et à la pression ambiantes. On peut évidemment prévoir une température plus élevée, allant jusqu'à 80 °C par exemple.

Après formation d'une composition pâteuse présentant une
5 teneur en P_2O_5 de 30-35 % en poids, on introduit progressivement dans le réacteur 2, en 3, de l'eau (190 g).

Un conduit 5 permet d'évacuer du gaz CO_2 (5 g) par le sommet du réacteur.

Après digestion dans le premier réacteur 2, la pulpe formée
10 est transférée par le conduit 6 dans un dispositif de décantation-filtration 7 dans lequel a lieu une séparation entre une phase liquide (380 g) évacuée par le conduit 8 et une phase solide qui est, dans le dispositif de lavage 9, soumise à un lavage par de l'eau (190 g) introduite en 10.

Dans le dispositif de décantation-filtration 7 le pH est en
15 particulier de 2-3. A ce pH élevé, la plupart des métaux formant les impuretés précipitent à l'exception du calcium qui reste en solution aqueuse sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP). L'eau de lavage (190 g) du gâteau de filtration est évacuée du dispositif de lavage 9 par le conduit 11 et elle peut éventuellement être recyclée
20 dans l'eau alimentée en 3 dans le réacteur 2. Les impuretés (100 g) sont évacuées en 12 sous la forme d'un concentré solide.

La solution de MCP (380 g) est transférée par le conduit 8 à un dispositif de précipitation 13, dans lequel on introduit, en 14, une base forte (47 g), par exemple du carbonate de sodium Na_2CO_3 .

25 L'augmentation brusque du pH, à une valeur de 4,5 à 7, de préférence de 5 à 6,5, avantageusement de 6, a pour effet une précipitation de monohydrogénophosphate de calcium insoluble (DCP) dans l'eau, un dégagement de CO_2 (19 g) en 15, et un déplacement des ions Ca^{++} par des ions Na^+ dans la solution aqueuse. La suspension
30 obtenue est dirigée par le conduit 16 à un dispositif de filtration 17. Un gâteau de filtration formé de DCP (150 g) est évacué en 18 et le filtrat

- 7 -

obtenu en 19 (258 g) contient en solution des phosphates de Na purs par exemple dans un rapport molaire $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ de 2/1. Cette solution présente un rapport molaire Na/P de 5/3 ($\text{Na/P} = 1,67$).

5 Au lieu d'utiliser une pulpe résultant d'une attaque phosphorique de minerai de phosphate, on peut aussi prévoir de diluer dans de l'eau un engrais simple (TSP) disponible dans le commerce. A cet effet on introduit cet engrais en 20 dans une cuve 21 dans laquelle de l'eau est admise en 22. Les conditions sont respectées pour que le TSP se dissolve tandis que les impuretés qu'il contient habituellement restent
10 sous forme de particules solides en suspension. Cette suspension peut alors être alimentée au dispositif de décantation-filtration 7 et subir le même traitement que celui décrit ci-dessus.

15 Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et qu'elle peut être modifiée dans le cadre des revendications annexées.

- 8 -

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de phosphates de bases fortes, comprenant
 - une formation d'une pulpe constituée d'une phase aqueuse contenant du phosphate de calcium soluble dans l'eau sous forme d'ions calcium et d'ions phosphate, et d'une phase solide contenant des impuretés,
 - une séparation entre ladite phase liquide et ladite phase solide,
 - dans la phase liquide issue de ladite séparation, un déplacement des ions calcium par des ions d'une base forte, avec formation d'une solution aqueuse de phosphate(s) de ladite base forte et précipitation d'un phosphate de calcium insoluble dans l'eau, et
 - un isolement du phosphate de calcium précipité à partir de la solution aqueuse de phosphate(s) de base forte,
- 15 caractérisé en ce que l'étape de formation de ladite pulpe comprend
 - un mélange de minerai de phosphate et d'acide phosphorique d'attaque, de façon à obtenir une composition pâteuse de triple superphosphate (TSP), et
 - une addition d'eau à la composition de TSP obtenue.
- 20 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape de formation comprend un séchage de la composition de TSP et éventuellement son stockage, entre l'étape susdite de mélange et celle d'addition d'eau.
- 25 3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide phosphorique d'attaque présente une teneur en P_2O_5 comprise entre 30 % et 50 % en poids, de préférence entre 35 et 40 % en poids.
- 30 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pulpe de l'étape de formation présente un pH de 1,2 à 3,2, de préférence de 2 à 3, avantageusement de 2,5.

- 9 -

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans ladite pulpe, le rapport molaire Ca/P est de l'ordre de 0,4 à 0,6, de préférence de 0,45.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il a lieu à température et à pression ambiantes.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits ions de base forte sont des ions sodium, potassium et/ou ammonium.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le phosphate soluble dans l'eau est sous la forme de dihydrogénophosphate de calcium (MCP) et en ce que le phosphate de calcium insoluble dans l'eau est sous la forme de monohydrogénophosphate de calcium (DCP).

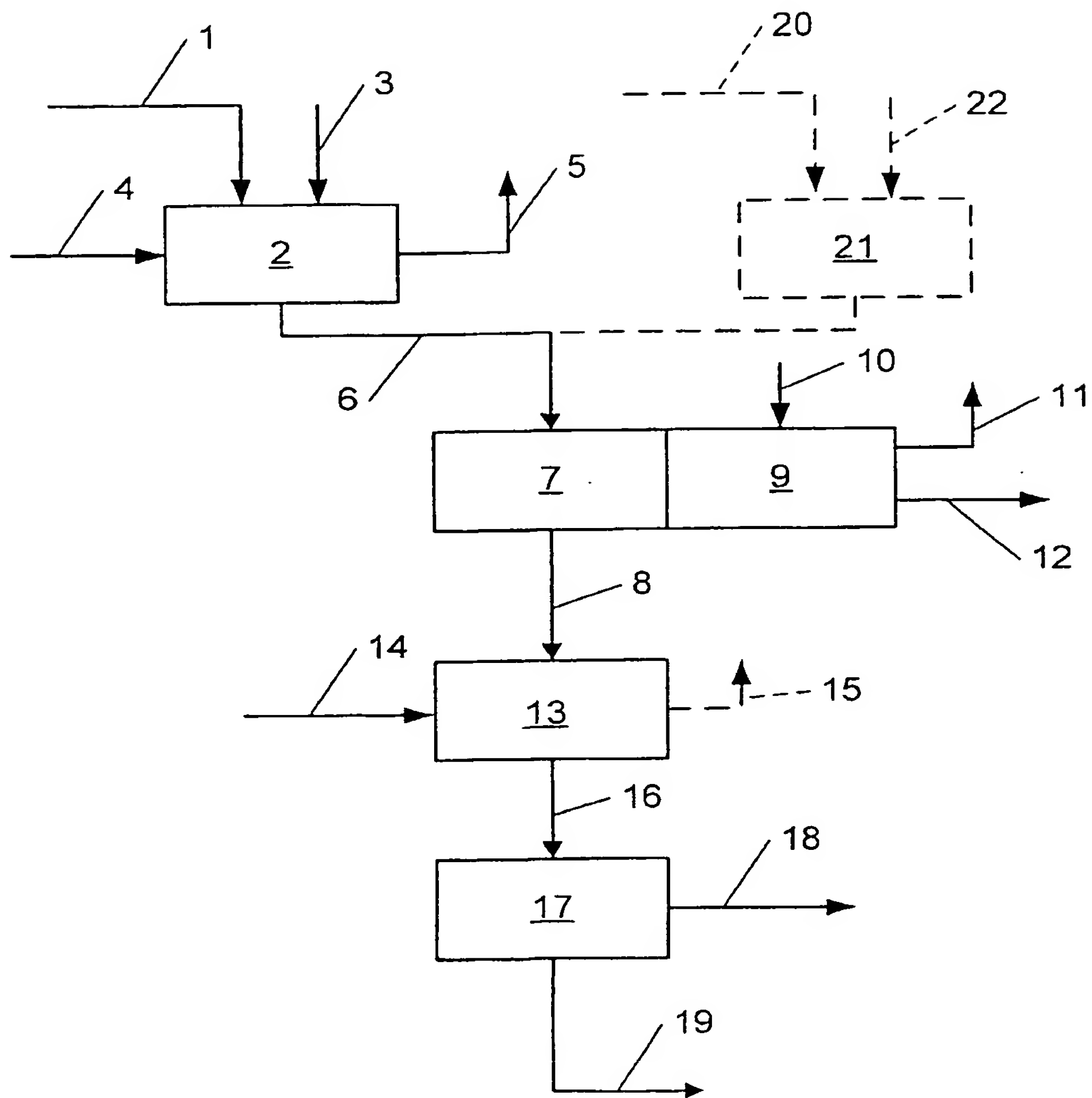
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, lors du déplacement dans la phase liquide issue de ladite séparation, celle-ci présente un pH de 4,5 à 7, de préférence de 5 à 6,5, avantageusement de 6.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pour obtenir ledit déplacement, on ajoute dans la phase liquide issue de ladite séparation Na_2CO_3 et/ou NaOH en une quantité telle que le rapport molaire Na/P est de l'ordre de 1 à 3, de préférence de l'ordre de 1,67.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la solution aqueuse de base forte présente un rapport molaire entre monohydrogénophosphate de sodium et dihydrogénophosphate de sodium de l'ordre de 2/1.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'acide phosphorique d'attaque est de l'acide phosphorique appelé WPPA.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern

Application No

PCT/EP2004/053695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B25/28 C01B25/30 C01B25/40 C01B25/41

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	DE 16 67 575 A (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 8 July 1971 (1971-07-08) claims 1-4,6-10 page 2, paragraph 1 example 3	1-11
A	----- EP 0 205 708 A (PROGRESS EQUITIES INCORPORATED; ADVANCED SEPARATION TECHNOLOGIES INCOR) 30 December 1986 (1986-12-30) claims 1,4,6,7 page 7, line 9 - page 8, line 12 example 2	1-3
A	----- US 2 978 312 A (SEYMOUR JAMES E) 4 April 1961 (1961-04-04) column 1, line 36 - line 72 ----- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *g* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2005

Date of mailing of the international search report

30/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter

Application No

PCT/EP2004/053695

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 550 181 A (GRIFFITH THOMAS) 8 February 1985 (1985-02-08) claims 1,3-5,7-11 page 1, line 7 - line 15 page 3, line 5 - line 17 -----	
A	FR 1 347 183 A (CIE DES GELATINES FRANCAISES) 27 December 1963 (1963-12-27) -----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1971-75206S XP002295604 & JP 46 040534 B (NIPPON BUILDER KK) 30 November 1971 (1971-11-30) abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No
PCT/EP2004/053695

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1667575	A	08-07-1971	DE 1667575 A1	08-07-1971
EP 0205708	A	30-12-1986	US 4704263 A	03-11-1987
			AU 573512 B2	09-06-1988
			AU 5054885 A	08-01-1987
			CA 1262030 A1	03-10-1989
			CN 85108744 A	24-12-1986
			EP 0205708 A2	30-12-1986
			ES 8702299 A1	16-03-1987
			IL 77059 A	28-02-1989
			IN 164570 A1	08-04-1989
			JP 1769038 C	30-06-1993
			JP 4046891 B	31-07-1992
			JP 61295214 A	26-12-1986
			KR 9210083 B1	14-11-1992
US 2978312	A	04-04-1961	NONE	
FR 2550181	A	08-02-1985	AU 571549 B2	21-04-1988
			AU 3093284 A	07-02-1985
			BR 8403903 A	09-07-1985
			CA 1249709 A1	07-02-1989
			DE 3428735 A1	21-02-1985
			FR 2550181 A1	08-02-1985
			GB 2144726 A , B	13-03-1985
			JP 60054908 A	29-03-1985
			NZ 208986 A	30-06-1987
			OA 7920 A	20-11-1986
			US 4609535 A	02-09-1986
FR 1347183	A	27-12-1963	CH 448036 A	15-12-1967
			DE 1284404 B	05-12-1968
			GB 1052410 A	
			LU 44606 A1	11-04-1964
			US 3374055 A	19-03-1968
JP 46040534	B		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema: ernationale No
PCT/EP2004/053695

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B25/28 C01B25/30 C01B25/40 C01B25/41

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 16 67 575 A (KLOECKNER HUMBOLDT DEUTZ AG) 8 juillet 1971 (1971-07-08) revendications 1-4,6-10 page 2, alinéa 1 exemple 3	1-11
A	----- EP 0 205 708 A (PROGRESS EQUITIES INCORPORATED; ADVANCED SEPARATION TECHNOLOGIES INCOR) 30 décembre 1986 (1986-12-30) revendications 1,4,6,7 page 7, ligne 9 - page 8, ligne 12 exemple 2	1-3
A	----- US 2 978 312 A (SEYMOUR JAMES E) 4 avril 1961 (1961-04-04) colonne 1, ligne 36 - ligne 72 ----- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités.

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentilaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: internationale No
PCT/EP2004/053695

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	FR 2 550 181 A (GRIFFITH THOMAS) 8 février 1985 (1985-02-08) revendications 1,3-5,7-11 page 1, ligne 7 - ligne 15 page 3, ligne 5 - ligne 17 -----	
A	FR 1 347 183 A (CIE DES GELATINES FRANCAISES) 27 décembre 1963 (1963-12-27) -----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1971-75206S XP002295604 & JP 46 040534 B (NIPPON BUILDER KK) 30 novembre 1971 (1971-11-30) abrégé -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No
PCT/EP2004/053695

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1667575	A	08-07-1971	DE 1667575 A1	08-07-1971
EP 0205708	A	30-12-1986	US 4704263 A	03-11-1987
			AU 573512 B2	09-06-1988
			AU 5054885 A	08-01-1987
			CA 1262030 A1	03-10-1989
			CN 85108744 A	24-12-1986
			EP 0205708 A2	30-12-1986
			ES 8702299 A1	16-03-1987
			IL 77059 A	28-02-1989
			IN 164570 A1	08-04-1989
			JP 1769038 C	30-06-1993
			JP 4046891 B	31-07-1992
			JP 61295214 A	26-12-1986
			KR 9210083 B1	14-11-1992
US 2978312	A	04-04-1961	AUCUN	
FR 2550181	A	08-02-1985	AU 571549 B2	21-04-1988
			AU 3093284 A	07-02-1985
			BR 8403903 A	09-07-1985
			CA 1249709 A1	07-02-1989
			DE 3428735 A1	21-02-1985
			FR 2550181 A1	08-02-1985
			GB 2144726 A ,B	13-03-1985
			JP 60054908 A	29-03-1985
			NZ 208986 A	30-06-1987
			OA 7920 A	20-11-1986
			US 4609535 A	02-09-1986
FR 1347183	A	27-12-1963	CH 448036 A	15-12-1967
			DE 1284404 B	05-12-1968
			GB 1052410 A	
			LU 44606 A1	11-04-1964
			US 3374055 A	19-03-1968
JP 46040534	B		AUCUN	